

Berechnung der Einelektronwellenfunktionen des eindimensionalen Elektronengasmodells

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Wilfried Stratmann
aus Recklinghausen

Marburg 1966

Berechnung der Einelektronwellenfunktionen des eindimensionalen Elektronengasmodells

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Wilfried Stratmann

aus Recklinghausen

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen
am 9. V. 1966

Tag der mündlichen Prüfung 25. V. 1966

Berichterstatter Prof. Dr. Hans Kuhn

Mitberichterstatter Prof. Dr. Madelung

Meinem lieben Vater
zum 60. Geburtstage
gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsübersicht

	Seite
1. Problemstellung	1
2. Lösung der Schrödinger-Gleichung als Differenzengleichung	
a. Numerische Näherung	3
b. Lösung mit einem Analogrechner	5
c. Lösung mit einem Digitalrechner	7
3. Theorie der Lösung mit dem Digitalrechner	
a. Grundgleichungen im Variationsverfahren	10
b. Grundgleichungen im Relaxationsverfahren	13
c. Orthogonalität	15
d. Randbedingungen	17
e. Nachbehandlung der Funktionen durch Diagonalisierung der Energiematrix	22
4. Aufbau des Rechenprogramms	
a. Darstellung der Wellenfunktionen und des Potentials durch numerische Funktionen	24
b. Auffinden der Ausgangsfunktionen	26
c. Reihenfolge der Iterationsschritte	28
d. Ausgabe der Rechenergebnisse	31
e. Grenzen und spezielle Steuerungen des Programms	32
5. Testbeispiele	
a. Konstantes Potential	34
b. Stufenpotential	36
c. Mathieusche Funktionen	38
6. Berechnung der Wellenlänge des Hauptabsorptionsmaximums von Farbstoffen	
a. Modellannahmen zum Potential	40
b. Berücksichtigung unterschiedlicher Bindungslängen und der π -Elektronenkopplung	42
c. Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen	46
7. Zusammenfassung	49
Literaturverzeichnis	50

1. Problemstellung

Im eindimensionalen Elektronengasmodell [1][2] werden die π -Elektronen durch verzweigte, eindimensionale Wellenfunktionen beschrieben, die sich über die Bindungen von solchen Atomen erstrecken, die sp^2 hybridisiert sind und ein oder zwei p_z -Elektronen zum π -Elektronensystem beisteuern können. Diese Wellenfunktionen sollen Eigenfunktionen der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H} \Psi_{i,k}(s_k) = \epsilon_i \Psi_{i,k}(s_k) \quad (1,1)$$

sein ($\Psi_{i,k}(s_k)$ ist die Wellenfunktion des i -ten Quantenzustandes im k -ten Zweig) und die Normierungsbedingung

$$\sum_k \int \Psi_{i,k}^2(s_k) ds_k = 1 \quad (1,2)$$

bei der sich die Integration jeweils über die ganze Länge des k -ten Zweiges erstreckt, erfüllen. Der Operator*

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{(ds_k)^2} + V(s_k) \quad (1,3)$$

enthält das Potential $V(s_k)$, das in möglichst einfacher Form so zu wählen ist, daß die Funktionen $\Psi_{i,k}$ den wesentlichen Anteil der Wellenfunktionen, die sich aus aufwendigeren und besseren Modellen berechnen lassen, enthalten.

Als Bindungsabstand zwischen zwei Atomen wird im Modell einheitlich die Länge $l = 1,39 \text{ \AA}$ benutzt. Um $\Psi_{i,k}$ an den Ketten-

* Soweit nicht ausdrücklich andere Einheiten angegeben werden, werden hier alle Größen in atomaren Einheiten formuliert.

enden nicht abrupt abbrechen zu lassen, wird die Koordinate s_k dort um eine Strecke l über das letzte Atom des π -Elektronensystems hinaus verlängert; am Ende dieser Strecke soll $\Psi_{i,k}(s_k) = 0$ sein (Randbedingung).

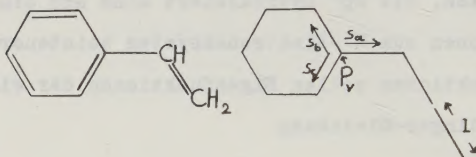


Abb. 1: Strukturformel und Modell des Styrols

Am Verzweigungspunkt P_V (vergl. Abb. 1) gelten die Grenzbedingungen

$$\Psi_{i,a}(s_a) = \Psi_{i,b}(s_b) = \Psi_{i,c}(s_c) \quad (1,4)$$

und

$$\frac{d\Psi_{i,a}(s_a)}{ds_a} + \frac{d\Psi_{i,b}(s_b)}{ds_b} + \frac{d\Psi_{i,c}(s_c)}{ds_c} = 0 \quad (1,5)$$

Darin sind $\Psi_{i,a}(s_a)$, $\Psi_{i,b}(s_b)$ und $\Psi_{i,c}(s_c)$ die Wellenfunktionen in den Zweigen a, b und c (Koordinaten s_a , s_b und s_c).

Für dieses Modell mit frei wählbarem Potential $V(s_k)$ soll ein Verfahren zur Berechnung von $\Psi_{i,k}$ und $\mathcal{E}_i$ entwickelt werden.

In den folgenden Ableitungen wird der Übersichtlichkeit halber an Stelle von $\Psi_{i,k}(s_k)$ im allgemeinen die Abkürzung $\Psi_i(s)$ benutzt, an Stelle von $V(s_k)$ wird dann $V(s)$ geschrieben.

2. Lösung der Schrödinger-Gleichung als Differenzengleichung

a. Numerische Näherung

Denkt man sich die Koordinate s in n gleiche Stücke der Länge Δ zerlegt, so kann man die Funktion $\Psi_1(s)$ durch eine Funktion $\psi_{i,j}$ mit $j = 1$ bis n ersetzen, wobei $\psi_{i,j}$ jeweils gleich dem Wert von $\Psi_1(s)$ in der Mitte des j -ten Teilstückes sein soll. Der Index j schließt dabei die Funktionswerte aller Zweige k ein. Sollen Funktionswerte verschiedener Zweige miteinander verglichen werden, so wird der Index j , der die durchlaufende Nummerierung in allen Zweigen angibt, zweckmäßig durch die Indizes k, j' ersetzt, bei denen j' die spezielle Nummerierung im k -ten Zweig wiedergibt.

Für die Funktionen $\psi_{i,j}$ ist an Stelle der Differentialgleichung (1,1) eine Differenzengleichung

$$H\psi_{i,j} - E_i\psi_{i,j} = 0 \quad (2,1)$$

zu schreiben. Das in der ursprünglichen Differentialgleichung enthaltene Glied $\frac{d^2\psi_i(s)}{(ds)^2}$ kann mit Hilfe von Taylor-Reihen angenähert werden. Für die Nachbarelemente zu $\psi_{i,j}$ gilt:

$$\begin{aligned} \psi_{i,j+1} = \psi_{i,j} + \Delta \frac{d\psi_i(s)}{ds} + \frac{\Delta^2}{2} \frac{d^2\psi_i(s)}{(ds)^2} + \frac{\Delta^3}{6} \frac{d^3\psi_i(s)}{(ds)^3} \\ + \frac{\Delta^4}{24} \frac{d^4\psi_i(s)}{(ds)^4} + \dots \end{aligned} \quad (2,2)$$

$$\begin{aligned} \psi_{i,j-1} = \psi_{i,j} - \Delta \frac{d\psi_i(s)}{ds} + \frac{\Delta^2}{2} \frac{d^2\psi_i(s)}{(ds)^2} - \frac{\Delta^3}{6} \frac{d^3\psi_i(s)}{(ds)^3} \\ + \frac{\Delta^4}{24} \frac{d^4\psi_i(s)}{(ds)^4} - \dots \end{aligned} \quad (2,3)$$

und durch Addition dieser Gleichungen erhält man:

$$\frac{d^2 \Psi_i(s)}{(ds)^2} = \frac{1}{\Delta^2} (\Psi_{i,j+1} + \Psi_{i,j-1} - 2\Psi_{i,j}) - \frac{\Delta^2}{12} \frac{d^4 \Psi_i(s)}{(ds)^4} - \dots \quad (2,4)$$

Vernachlässigt man in dem Differenzenquotienten das Glied mit der vierten Ableitung nach s und alle weiteren, so erhält man

$$\begin{aligned} H \Psi_{i,j} &= -\frac{1}{2\Delta^2} (\Psi_{i,j+1} + \Psi_{i,j-1} - 2\Psi_{i,j}) + V_j \Psi_{i,j} \\ &= \frac{1}{2\Delta^2} [(2 + 2\Delta^2 V_j) \Psi_{i,j} - \Psi_{i,j+1} - \Psi_{i,j-1}] \end{aligned} \quad (2,5)$$

wobei $V_j = V(s)$ an der Stelle j ist. Durch Verkleinern von Δ läßt sich der durch diese Vernachlässigung verursachte Fehler* beliebig klein halten. Die Normierungsbedingung (1,2) erhält die Form

$$\Delta \sum_{j=1}^n \Psi_{i,j}^2 = 1 \quad (2,6)$$

und die zur Funktion $\Psi_{i,j}$ gehörige Energie E_i ist dann

$$E_i = \Delta \sum_{j=1}^n \Psi_{i,j} H \Psi_{i,j} \quad (2,7)$$

Für ein solches Gleichungssystem - (2,1), (2,5) - sind schon einige Rechenverfahren mit Hilfe von Analogrechnern bekannt.

* Benutzt man noch die Funktionswerte $\Psi_{i,j+2}$ und $\Psi_{i,j-2}$ mit zur Approximation von $\frac{d^2 \Psi_i(s)}{(ds)^2}$, so erhält man bei entsprechend späterem Abbruch der Reihenentwicklung

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Psi_i(s)}{(ds)^2} &= \frac{1}{\Delta^2} \left[\frac{4}{3} (\Psi_{i,j+1} + \Psi_{i,j-1}) - \frac{1}{12} (\Psi_{i,j+2} + \Psi_{i,j-2}) - \frac{5}{2} \Psi_{i,j} \right] \\ &\quad + \frac{\Delta^4}{90} \frac{d^6 \Psi_i(s)}{(ds)^6} + \dots \end{aligned}$$

Hiermit erhält man zwar einen besseren Operator H , der Rechenaufwand ist aber auch entsprechend größer.

b. Lösung der Differenzengleichung mit einem Analogrechner

Ein Analogrechner zur Lösung derartiger Gleichungen wurde 1945 von G. Kron [3] beschrieben. H. Kuhn machte erstmalig den Vorschlag, diesen Rechner und ähnliche Geräte [4] zur Bestimmung der Wellenfunktionen der π -Elektronen im Elektrogenasmodell zu benutzen. H. Labhart [5] verwandte dazu einen Rechner mit an Federn schwingenden Massen. Der von H. Kuhn und seinen Mitarbeitern entwickelte Analogrechner [6] besteht aus einem Netzwerk kapazitiv gekoppelter Schwingkreise, dessen Resonanzfrequenzen den Eigenwerten der Gleichung (2,1) entsprechen. Die dabei an den einzelnen Schwingkreisen auftretenden Spannungen entsprechen den Wellenfunktionen. Durch sorgfältige Auswahl der elektrischen Bauelemente kann man mit diesem Analogrechner Energiedifferenzen $E_{1+1} - E_1$ zwischen 2 und $10 \cdot 10^{-12}$ erg bis auf einen Fehler von 0,5-1% bestimmen. Auch die errechneten Funktionen stimmen in Testfällen mit einem relativen Fehler von etwa 3% mit den theoretisch zu erwartenden Funktionen überein. Diese Genauigkeit ist bei den hier betrachteten groben Näherungen für das Potential $V(s)$ sicherlich ausreichend.

Die Behandlung eines Problems mit dem Analogrechner ist aber sehr zeitraubend. Die Auswertung der Funktionen zur Berechnung von Übergangsmomenten oder der Elektronenkopplung kann nicht mit dem gleichen Analogrechner durchgeführt werden. Außerdem bleibt die Anwendung des Elektronengasmodells, wenn für die mathematische Lösung nur ein Analogrechner benutzt werden kann, dem kleinen Kreis derjenigen vorbehalten, die einen solchen speziellen Analogrechner zur Verfügung haben.

Bei der wachsenden Rechengeschwindigkeit und zunehmenden Verbreitung der Digitalrechner in den letzten Jahren war zu erwarten, daß diese Schwierigkeiten durch den Einsatz

c. Lösung der Differenzengleichung mit einem Digitalrechner

Bei der Lösung der Differenzengleichung (2,1) mit einem Digitalrechner geht man von einer Ausgangsfunktion $\mathcal{Y}_{i,j}$ aus, die zwar im Prinzip beliebig schlecht sein darf, aber aus Gründen der Rechenzeit schon eine möglichst gute Näherung zur Eigenfunktion $\psi_{i,j}$ sein sollte, und verbessert diese Ausgangsfunktion $\mathcal{Y}_{i,j}$ iterativ, bis sie hinreichend gut der Eigenfunktion entspricht. Dies kann im Relaxationsverfahren durch Umformung der Gleichung (2,1) in Bestimmungsgleichungen für die Eigenwerte E_i und die Eigenfunktionen $\psi_{i,j}$ erreicht werden, die immer abwechselnd auf die Ausgangsfunktion $\mathcal{Y}_{i,j}$ und W_i , den zugehörigen Erwartungswert der Energie, angewandt werden, um so eine verbesserte Ausgangsfunktion $\tilde{\mathcal{Y}}_{i,j}$ und einen verbesserten Erwartungswert der Energie $\tilde{W}_i$ zu erhalten, die schließlich im Rahmen der Rechengenauigkeit mit $\psi_{i,j}$ und E_i übereinstimmen. Im Variationsverfahren wird das Ziel durch Suchen einer Funktion $\tilde{\mathcal{Y}}_{i,j}$ erreicht, für die

$$\frac{\sum_j \tilde{\mathcal{Y}}_{i,j} H \tilde{\mathcal{Y}}_{i,j}}{\sum_j \tilde{\mathcal{Y}}_{i,j}^2} < \frac{\sum_j \mathcal{Y}_{i,j} H \mathcal{Y}_{i,j}}{\sum_j \mathcal{Y}_{i,j}^2} \quad (2,8)$$

ist, und die dann im nächsten Iterationsschritt an Stelle von $\mathcal{Y}_{i,j}$ benutzt wird.

In der allgemeinen Form des Variationsverfahrens werden eine Ausgangsfunktion $\mathcal{Y}_{i,j}$ und eine Testfunktion $\tilde{\mathcal{Y}}_{i,j}$, die sich in allen Funktionswerten voneinander unterscheiden dürfen, miteinander verglichen. Hat man auf diesem Wege schließlich eine Ausgangsfunktion $\mathcal{Y}_{i,j}$ erreicht, zu der sich keine Testfunktion $\tilde{\mathcal{Y}}_{i,j}$ finden läßt, die die Ungleichung

(2,8) erfüllt, so ist diese Funktion $\mathcal{Y}_{i,j}$ die Eigenfunktion $\mathcal{Y}_{1,j}$. In einer Einschränkung* dieser allgemeinen Form des Variationsverfahrens kann man lediglich solche Funktionen als Testfunktionen benutzen, die sich in nur einem Funktionswert von der Ausgangsfunktion $\mathcal{Y}_{i,j}$ unterscheiden. Dann ist, wie man durch Einsetzen von (2,1) in die im folgenden Kapitel abgeleitete Gleichung (3,3) zeigen kann, jede Eigenfunktion $\mathcal{Y}_{i,j}$ gemäß (2,1) eine solche Funktion, für die $\frac{\sum \mathcal{Y}_{i,j} H \mathcal{Y}_{i,j}}{\sum \mathcal{Y}_{i,j}^2}$ ein Minimum erreicht.

In beiden Verfahren erhält man also ausgehend von einer Ausgangsfunktion $\mathcal{Y}_{i,j}$ am Ende des Iterationsprozesses eine Funktion $\tilde{\mathcal{Y}}_{i,j}$, die im Rahmen der Rechengenauigkeit des Digitalrechners mit einer Eigenfunktion $\mathcal{Y}_{i,j}$ übereinstimmt.

Versucht man beispielsweise die Funktionen $\mathcal{Y}_{i,j}$ für $i = 1$ bis 10 dadurch zu errechnen, daß man 10 willkürlich gewählte Ausgangsfunktionen vorgibt, so wird man in der Regel die Funktion $\mathcal{Y}_{1,j}$ mehrfach erhalten, dagegen einige Funktionen überhaupt nicht. Werden die Funktionen $\mathcal{Y}_{i,j}$ nacheinander errechnet, so kann man verlangen, daß jede neu errechnete Funktion orthogonal zu den bisher errechneten Funktionen $\mathcal{Y}_{i,j}$ ist. Dies wird erreicht, wenn als Ausgangsfunktionen bei jedem Iterationsschritt nur solche Funktionen $\mathcal{Y}_{i,j}$

* Beim Rechnen mit numerischen Funktionen wird man sich aus Zweckmäßigkeitsgründen für diese eingeschränkte Form des Variationsverfahrens entscheiden müssen. Im Folgenden wird deshalb der Begriff Variationsverfahren im Zusammenhang mit numerischen Funktionen nur in diesem Sinne gebraucht.

benutzt werden, die zu den bisher errechneten Funktionen orthogonal sind. Auf diese Weise erhält man aus 10 linear unabhängigen Ausgangsfunktionen 10 verschiedene Eigenfunktionen.

3. Theorie der Lösung mit einem Digitalrechner

a. Grundgleichungen im Variationsverfahren

In der normierten Ausgangsfunktion $\mathcal{Y}_{i,j}$ soll an der Stelle $\tilde{j}$

$$\mathcal{Y}_{i,\tilde{j}} \text{ durch } \tilde{\mathcal{Y}}_{i,\tilde{j}} = \mathcal{Y}_{i,\tilde{j}} + \delta \mathcal{Y} \quad (3,1)$$

ersetzt werden, sodaß die neue Funktion $\tilde{\mathcal{Y}}_{i,j}$ nach Normierung eine Funktion $\mathcal{Y}_{i,j}$ liefert, die der Eigenfunktion der Gleichung (2,1) näher kommt. (Da die hier folgenden Überlegungen sich nur auf Wellenfunktionen zu einem Eigenwert E_1 beziehen, soll der Index i in diesem Abschnitt weggelassen werden.) $\delta \mathcal{Y}$ ist dann richtig gewählt, wenn

$$\delta W = \frac{\sum_j \tilde{\mathcal{Y}}_j H \tilde{\mathcal{Y}}_j}{\sum_j \tilde{\mathcal{Y}}_j^2} - \frac{\sum_j \mathcal{Y}_j H \mathcal{Y}_j}{\sum_j \mathcal{Y}_j^2} \quad (3,2)$$

negativ ist. Man kann nun ein zunächst beliebig großes A vorgeben und prüfen, ob δW für $\delta \mathcal{Y} = A$ oder $\delta \mathcal{Y} = -A$ negativ ist, und falls dies für ein Vorzeichen von A zutrifft, $\tilde{\mathcal{Y}}_j$ entsprechend (3,1) wählen. Wird in beiden Fällen δW positiv, so ist A kleiner zu wählen. Gibt es kein A , das ein negatives W ergibt, so kann die Funktion $\mathcal{Y}_j$ an der Stelle $\tilde{j}$ zunächst nicht weiter verbessert werden. Das für den untersuchten Fall günstigste $\delta \mathcal{Y} = \delta \mathcal{Y}_{\text{opt}}$ läßt sich, wie F. Seelig [7] im dreidimensionalen Fall zeigte, auch direkt berechnen:

Da sich die Funktion $\mathcal{Y}_j$ nur in einem speziellen Funktionswert $\mathcal{Y}_j$ von der Funktion $\tilde{\mathcal{Y}}_j$ unterscheidet, ist

$$\begin{aligned} \sum_j \tilde{\mathcal{Y}}_j^2 &= \left(\sum_j \mathcal{Y}_j^2 \right) - \mathcal{Y}_j^2 + (\mathcal{Y}_j + \delta \mathcal{Y})^2 \\ &= \sum_j \mathcal{Y}_j^2 + 2 \mathcal{Y}_j \delta \mathcal{Y} + (\delta \mathcal{Y})^2 \end{aligned}$$

und da $\sum_j \mathcal{P}_j^2 = \frac{1}{\Delta}$

$$\sum_j \tilde{\mathcal{P}}_j^2 = \frac{1}{\Delta} + 2\mathcal{P}_{\tilde{j}}\delta\mathcal{P} + (\delta\mathcal{P})^2$$

In $\sum_j \tilde{\mathcal{P}}_j H \tilde{\mathcal{P}}_j$ sind gegenüber $\sum_j \mathcal{P}_j H \mathcal{P}_j$ nur die Summanden mit den Indizes $\tilde{j}-1$, $\tilde{j}$ und $\tilde{j}+1$ verändert, und zwar sind nach (2,5)

mit der Abkürzung $V_{\tilde{j}}' = 2 + 2\Delta^2 V_{\tilde{j}}$ (3,3)

$$\begin{aligned} \delta(\mathcal{P}_{\tilde{j}} H \mathcal{P}_{\tilde{j}}) &= (\mathcal{P}_{\tilde{j}} + \delta\mathcal{P}) H (\mathcal{P}_{\tilde{j}} + \delta\mathcal{P}) - \mathcal{P}_{\tilde{j}} H \mathcal{P}_{\tilde{j}} \\ &= \frac{1}{2\Delta^2} \left\{ [V_{\tilde{j}}'(\mathcal{P}_{\tilde{j}} + \delta\mathcal{P}) - \mathcal{P}_{\tilde{j}+1} - \mathcal{P}_{\tilde{j}-1}](\mathcal{P}_{\tilde{j}} + \delta\mathcal{P}) \right. \\ &\quad \left. - [V_{\tilde{j}}' \mathcal{P}_{\tilde{j}} - \mathcal{P}_{\tilde{j}+1} - \mathcal{P}_{\tilde{j}-1}] \mathcal{P}_{\tilde{j}} \right\} \\ &= \frac{1}{2\Delta^2} [V_{\tilde{j}}'(2\mathcal{P}_{\tilde{j}} + \delta\mathcal{P}) - \mathcal{P}_{\tilde{j}+1} - \mathcal{P}_{\tilde{j}-1}] \delta\mathcal{P} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta(\mathcal{P}_{\tilde{j}+1} H \mathcal{P}_{\tilde{j}+1}) &= \mathcal{P}_{\tilde{j}+1} \delta(H \mathcal{P}_{\tilde{j}+1}) \\ &= \frac{1}{2\Delta^2} \left\{ [V_{\tilde{j}+1}' \mathcal{P}_{\tilde{j}+1} - \mathcal{P}_{\tilde{j}+2} - (\mathcal{P}_{\tilde{j}} + \delta\mathcal{P})] \right. \\ &\quad \left. - [V_{\tilde{j}+1}' \mathcal{P}_{\tilde{j}+1} - \mathcal{P}_{\tilde{j}+2} - \mathcal{P}_{\tilde{j}}] \right\} \mathcal{P}_{\tilde{j}+1} \\ &= -\frac{1}{2\Delta^2} \mathcal{P}_{\tilde{j}+1} \delta\mathcal{P} \end{aligned}$$

und analog

$$\delta(\mathcal{P}_{\tilde{j}-1} H \mathcal{P}_{\tilde{j}-1}) = -\frac{1}{2\Delta^2} \mathcal{P}_{\tilde{j}-1} \delta\mathcal{P}$$

Damit wird aus (3,2)

$$\delta W = \frac{\sum_j \mathcal{P}_j H \mathcal{P}_j + \frac{1}{2\Delta^2} [V_{\tilde{j}}'(2\mathcal{P}_{\tilde{j}} + \delta\mathcal{P}) - 2\mathcal{P}_{\tilde{j}+1} - 2\mathcal{P}_{\tilde{j}-1}] \delta\mathcal{P}}{\frac{1}{\Delta} + 2\mathcal{P}_{\tilde{j}}\delta\mathcal{P} + (\delta\mathcal{P})^2} - \frac{\sum_j \mathcal{P}_j H \mathcal{P}_j}{\frac{1}{\Delta}}$$

und mit $W_1 = \Delta \sum_j \mathcal{P}_{1,j} H \mathcal{P}_{1,j}$ entsprechend (2,7)

$$\delta W = \frac{(\frac{1}{2\Delta^2} V_{\tilde{j}}' - W)(\delta\mathcal{P})^2 + 2(\frac{1}{2\Delta^2} V_{\tilde{j}}' - W)\mathcal{P}_{\tilde{j}}\delta\mathcal{P} - \frac{1}{2\Delta^2}(2\mathcal{P}_{\tilde{j}+1} + 2\mathcal{P}_{\tilde{j}-1})\delta\mathcal{P}}{\frac{1}{\Delta} - 2\mathcal{P}_{\tilde{j}}\delta\mathcal{P} + (\delta\mathcal{P})^2} \quad (3,4)$$

Eine Bestimmungsgleichung für $\tilde{\mathcal{F}}_j$ erhält man nun aus der notwendigen Bedingung für einen Extremwert von $\delta W = f(\delta \mathcal{F})$, nämlich $\frac{\partial(\delta W)}{\partial(\delta \mathcal{F})} = 0$. Da nach (2,6) $\frac{1}{\Delta} = \sum_j \mathcal{F}^2$ ist, ist der Ausdruck $2 \mathcal{F}_j \delta \mathcal{F} + (\delta \mathcal{F})^2$ klein gegen $\frac{1}{\Delta}$; der Nenner von (3,4) kann im Vergleich zum Zähler δW_z als in erster Näherung von $\delta \mathcal{F}$ unabhängig angesehen werden. Daher kann $\delta \mathcal{F}_{\text{opt}}$ aus

$$\frac{\partial(\delta W_z)}{\partial(\delta \mathcal{F})} = 2\left(\frac{1}{2\Delta^2} V'_j - W\right) \delta \mathcal{F}_{\text{opt}} + 2\left(\frac{1}{2\Delta^2} V'_j - W\right) \mathcal{F}_j - \frac{1}{2\Delta^2} (2\mathcal{F}_{j+1} + 2\mathcal{F}_{j-1}) = 0$$

bestimmt werden, wodurch man

$$\delta \mathcal{F}_{\text{opt}} = -\mathcal{F}_j + \frac{\mathcal{F}_{j+1} + \mathcal{F}_{j-1}}{V'_j - 2\Delta^2 W}$$

oder mit $\delta \mathcal{F}_{\text{opt}} = -\mathcal{F}_j + \tilde{\mathcal{F}}_j$ und (3,3) den gesuchten Funktionswert für die i-te Funktion an der Stelle j

$$\tilde{\mathcal{F}}_{i,j} = \frac{\mathcal{F}_{i,j+1} + \mathcal{F}_{i,j-1}}{2 + 2\Delta^2 (V'_j - W_i)} \quad (3,5)$$

erhält.

Der Ersatz von $\mathcal{F}_{i,j}$ durch $\tilde{\mathcal{F}}_{i,j}$ führt nur dann zum Erfolg, wenn gleichzeitig $\frac{\partial^2(\delta W)}{\partial(\delta \mathcal{F})^2} > 0$ ist, eine Bedingung, die bei positivem Δ in gleicher Näherung wie oben durch

$$\frac{\partial^2(\delta W_z)}{\partial(\delta \mathcal{F})^2} = \frac{2}{\Delta^2} + 2V'_j - 2W > 0 \quad (3,6)$$

ersetzt werden kann.

b. Grundgleichungen im Relaxationsverfahren

Die Bestimmungsgleichung für $\tilde{\mathcal{P}}_{i,j}$ im Relaxationsverfahren erhält man aus (2,7) und (2,5) :

$$\frac{1}{2\Delta^2} [(2+2\Delta^2 V_j) \tilde{\mathcal{P}}_{i,j} - \mathcal{P}_{i,j+1} - \mathcal{P}_{i,j-1}] - W_i \tilde{\mathcal{P}}_{i,j} = 0$$

$$\tilde{\mathcal{P}}_{i,j} = \frac{\mathcal{P}_{i,j+1} + \mathcal{P}_{i,j-1}}{2 + 2\Delta^2(V_j - W_i)} \quad (3,7)$$

eine Gleichung, die mit (3,4) übereinstimmt. Nachdem nun die neue Funktion $\tilde{\mathcal{P}}_{i,j}$ mit dem Normierungsfaktor

$$FN = \frac{1}{\sqrt{\Delta \sum_j \mathcal{P}_{i,j}^2}} \quad (3,8)$$

multipliziert eine verbesserte Funktion $\mathcal{P}_{i,j}$ geliefert hat, kann nach (2,7) ein entsprechend verbesserter Wert für den Erwartungswert der Gesamtenergie

$$W_i = \frac{1}{2\Delta} \sum [(2+2\Delta^2 V_j) \mathcal{P}_{i,j} - \mathcal{P}_{i,j+1} - \mathcal{P}_{i,j-1}] \mathcal{P}_{i,j} \quad (3,9)$$

berechnet werden.

Ein Maß für die Güte der Funktion $\mathcal{P}_{i,j}$ und des Wertes W_i sind die Varianz S und die relative Varianz Sr , die im allgemeinen Fall durch

$$S = \int [\mathcal{H} \Psi_i(s) - (\int \Psi_i(s) \mathcal{H} \Psi_i(s) ds) \Psi_i(s)]^2 ds$$

und $Sr = S / \mathcal{E}_i^2$ definiert und im Fall einer exakten Eigenfunktion beide null sind. Die entsprechenden Größen S' und Sr' des Differenzenoperators H , angewandt auf die Näherungsfunktion $\mathcal{P}_{i,j}$, lauten

$$S' = \Delta \sum_j (H \mathcal{P}_{i,j} - W_i \mathcal{P}_{i,j})^2$$

$$= \Delta \sum_j \left[\left(\frac{1}{\Delta^2} + V_j - W_i \right) \mathcal{P}_{i,j} - \frac{1}{2\Delta^2} (\mathcal{P}_{i,j+1} + \mathcal{P}_{i,j-1}) \right]^2 \quad (3,10)$$

$$\text{und } S_f = S' / E_1^2 \quad (3,11)$$

$$\text{Der Ausdruck } 2 + 2\Delta^2 (V_j - W_1) \quad (3,12)$$

verdient eine nähere Betrachtung. Da er in (3,7) im Nenner steht, ist $\tilde{\mathcal{F}}_{1,j}$ unendlich groß, wenn dieser Ausdruck null wird. Damit ist eine obere Grenze für Δ angegeben, bei der die Anwendung des hier beschriebenen Iterationsverfahrens sinnlos wird.

Bei konstantem Potential besteht zwischen dem Eigenwert E_1 und dem Abstand d zweier Nullstellen (halbe Wellenlänge der zugehörigen de Broglie-Welle) der Eigenfunktion $\psi_{1,j}$ auf einem unverzweigten Teilstück der Koordinate s die Beziehung $E_1 = \frac{\pi^2}{2d^2}$. Für den Fall, daß die Funktion $\mathcal{S}_{1,j}$ schon gut der Funktion $\psi_{1,j}$ entspricht, kann W_1 in (3,12) durch E_1 ersetzt werden. In diesem Fall liegt also die obere Grenze für Δ bei $\frac{\sqrt{2}}{\pi} d \simeq 0,45 d$. Für einen anderen Potentialverlauf, und solange W_1 noch größer als E_1 ist, muß Δ noch kleiner sein, damit (3,7) immer sinnvoll angewandt werden kann. Im Zweifelsfalle ist zu prüfen, ob der Ausdruck (3,12) für den kleinsten Wert von V_j noch positiv ist.

c. Orthogonalität

Wie schon im Abschnitt 2c erläutert, soll die Ausgangsfunktion $\mathcal{P}_{r,j}$ für $r > 1$ orthogonal zu den schon errechneten Funktionen $\mathcal{Y}_{i,j}$ für $i = 1$ bis $r-1$ sein. Mit den Eigenfunktionen $\Psi_i(s)$ nach (1,1) läßt sich jede normierte Funktion $\chi(s)$, die die Randbedingungen erfüllt, als Linearkombination

$$\chi(s) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i(s) \quad (3,13)$$

darstellen. Für die Koeffizienten c_i gilt dabei $\sum_i c_i^2 = 1$.

Aus der Funktion $\chi(s)$ erhält man eine zu den Funktionen $\Psi_i(s)$ für $i = 1$ bis $r-1$ orthogonale Funktion $\mathcal{P}_r(s)$ gemäß

$$\mathcal{P}_r(s) = \chi(s) - \sum_{i=1}^{r-1} c_i \Psi_i(s)$$

wobei c_1 durch $c_1 = \int \Psi_1(s) \chi(s) ds$ gegeben ist. Auch diese Funktion $\mathcal{P}_r(s)$ kann als Linearkombination der Art (3,13) aufgefaßt werden, wobei jetzt die Koeffizienten c_i für $i = 1$ bis $r-1$ null sind. Da hier ebenfalls nach der Normierung $\sum_{i=1}^{\infty} c_i^2 = 1$ ist, sind also die Koeffizienten c_i für $i \geq r$ im Vergleich zu denen der Funktion $\chi(s)$ gewachsen.

Ersetzt man die analytischen Funktionen $\Psi_i(s)$, $\chi(s)$ und $\mathcal{P}_r(s)$ durch entsprechende numerische Funktionen $\mathcal{Y}_{i,j}$, χ_j und $\mathcal{P}_{r,j}$, so erhält man die gesuchte orthogonale Funktion $\mathcal{P}_{r,j}$ aus

$$\mathcal{P}_{r,j} = \chi_j - \sum_{i=1}^{r-1} b_i \mathcal{Y}_{i,j} \quad (3,14)$$

wobei $b_i = \Delta \sum_j \mathcal{Y}_{i,j} \chi_j$ ist.

Wie die Erfahrung zeigt, wird auch bei solchen Ausgangsfunktionen χ_j , die ohne diese Orthogonalisierung in dem hier benutzten Iterationsverfahren zur Eigenfunktion $\psi_{r,j}$ führen, die Konvergenz des Rechenprozesses durch Anwendung der Orthogonalisierung günstig beeinflusst. Dies ist verständlich, da man das Ziel eines jeden Rechenschrittes in der Errechnung einer Funktion χ_j sehen kann, für die c_r in (3,13) größer wird.

d. Randbedingungen

Die bisherigen Überlegungen bezogen sich in erster Linie auf Funktionswerte $\psi_{i,k,j'}$ an Punkten $P_{k,j'}$ in einem Zweig k , zu denen zwei Nachbarpunkte $P_{k,j'+1}$ und $P_{k,j'-1}$ existieren. Ist der Bindungsabstand zweier Atome, der hier für alle Bindungen einheitlich mit $1,39 \text{ \AA}$ angenommen wird, ein Vielfaches von Δ , so kann man die Punkte P so legen, daß am Anfang und Ende jeder Bindung ein solcher Punkt liegt. Der Punkt P_v , der auf einer Verzweigungsstelle der Koordinate s liegt, hat die Nachbarn $P_{a,1}$, $P_{b,1}$ und $P_{c,1}$ (siehe Abb. 2)

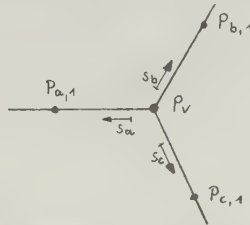


Abb. 2 Anordnung der Koordinaten und Punkte an einer Verzweigungsstelle

Für diesen Punkt P_v ist (2,5) entsprechend abzuwandeln. Da die einzelnen Zweige unterschieden werden müssen, wird hier der Index k wieder benutzt; an Stelle von $\Psi_1(s)$ ist also $\Psi_{i,k}(s_k)$ zu schreiben. Die einzelnen Taylor-Reihen analog zu (2,2) und (2,3) lauten dann

$$\begin{aligned} \psi_{i,a,1} = \psi_{i,v} + \Delta \left(\frac{d\psi_{i,a}(s_a)}{ds_a} \right)_0 + \frac{\Delta^2}{2} \left(\frac{d^2\psi_{i,a}(s_a)}{(ds_a)^2} \right)_0 + \frac{\Delta^3}{6} \left(\frac{d^3\psi_{i,a}(s_a)}{(ds_a)^3} \right)_0 \\ + \frac{\Delta^4}{24} \left(\frac{d^4\psi_{i,a}(s_a)}{(ds_a)^4} \right)_0 + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \psi_{i,b,1} &= \psi_{i,v} + \Delta \left(\frac{d\psi_{i,b}(s_b)}{ds_b} \right)_0 + \frac{\Delta^2}{2} \left(\frac{d^2\psi_{i,b}(s_b)}{(ds_b)^2} \right)_0 + \frac{\Delta^3}{6} \left(\frac{d^3\psi_{i,b}(s_b)}{(ds_b)^3} \right)_0 \\
 &\quad + \frac{\Delta^4}{24} \left(\frac{d^4\psi_{i,b}(s_b)}{(ds_b)^4} \right)_0 \\
 \psi_{i,c,1} &= \psi_{i,v} + \Delta \left(\frac{d\psi_{i,c}(s_c)}{ds_c} \right)_0 + \frac{\Delta^2}{2} \left(\frac{d^2\psi_{i,c}(s_c)}{(ds_c)^2} \right)_0 + \frac{\Delta^3}{6} \left(\frac{d^3\psi_{i,c}(s_c)}{(ds_c)^3} \right)_0 \\
 &\quad + \frac{\Delta^4}{24} \left(\frac{d^4\psi_{i,c}(s_c)}{(ds_c)^4} \right)_0 \quad (3,15)
 \end{aligned}$$

Wählt man P_v als gemeinsamen Koordinatenursprung für s_a , s_b und s_c , so soll $\left(\frac{d\psi_{i,k}(s_k)}{ds_k} \right)_0$ der Grenzwert der Steigung der Funktion $\psi_{i,k}(s_k)$ sein, wenn s_k gegen null geht. Die anderen Differentialquotienten sind entsprechend zu definieren. $\psi_{a,1}$ soll gleich $\psi_{i,a}(s_a)$ im Punkte $P_{a,1}$ sein. Setzt man am Verzweigungspunkt zusätzlich zu $\psi_{i,a}(s_a) = \psi_{i,b}(s_b) = \psi_{i,c}(s_c) = \psi_{i,v}$ noch $V(s_a) = V(s_b) = V(s_c) = V_v$, also ein an der Verzweigung stetiges Potential $V(s_k)$ voraus, so muß nach (1,1) für diesen Punkt auch

$$\left(\frac{d^2\psi_{i,a}(s_a)}{(ds_a)^2} \right) = \left(\frac{d^2\psi_{i,b}(s_b)}{(ds_b)^2} \right) = \left(\frac{d^2\psi_{i,c}(s_c)}{(ds_c)^2} \right) = \frac{d^2\psi_{i,v}(s)}{(ds)^2}$$

sein. Durch Addition der Gleichungen (3,15) erhält man

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2\psi_{i,v}(s)}{(ds)^2} &= \frac{2}{3\Delta^2} \left[\psi_{i,a,1} + \psi_{i,b,1} + \psi_{i,c,1} - 3\psi_{i,v} \right] \\
 &\quad - \frac{\Delta}{9} \left[\left(\frac{d^3\psi_{i,a}(s_a)}{(ds_a)^3} \right) + \left(\frac{d^3\psi_{i,b}(s_b)}{(ds_b)^3} \right) + \left(\frac{d^3\psi_{i,c}(s_c)}{(ds_c)^3} \right) \right]_0 \\
 &\quad - \frac{\Delta^2}{36} \left[\left(\frac{d^4\psi_{i,a}(s_a)}{(ds_a)^4} \right) + \left(\frac{d^4\psi_{i,b}(s_b)}{(ds_b)^4} \right) + \left(\frac{d^4\psi_{i,c}(s_c)}{(ds_c)^4} \right) \right]_0
 \end{aligned}$$

Am Verzweigungspunkt gilt also an Stelle der Gleichung (2,5) die Gleichung

$$H\psi_{i,v} = \frac{1}{2\Delta^2} \left[(2 + 2\Delta^2 V_v) \psi_{i,v} - \frac{2}{3} (\psi_{i,a,1} + \psi_{i,b,1} + \psi_{i,c,1}) \right] \quad (3,16)$$

Die Vernachlässigungen, die bei der Approximation des Differentialquotienten gemacht worden sind, sind allerdings in diesem Fall etwas größer.

Wenn dagegen $V(s_k)$ konstant ist, erhält man durch Differenzieren von (1,1) nach s_k

$$\frac{d^3 \Psi_{i,k}(s_k)}{(ds_k)^3} = \text{konst.} \cdot \frac{d \Psi_{i,k}(s_k)}{ds_k}$$

Ist also das Potential in den drei Ästen in der Nähe des Verzweigungspunktes konstant, so folgt aus (1,5), daß auch

$$\frac{d^3 \Psi_{i,a}(s_a)}{(ds_a)^3} + \frac{d^3 \Psi_{i,b}(s_b)}{(ds_b)^3} + \frac{d^3 \Psi_{i,c}(s_c)}{(ds_c)^3} = 0$$

In diesem Falle sind die Vernachlässigungen in (2,5) und in (3,16) von gleicher Größenordnung. Die größeren Abweichungen bei nicht konstantem Potential haben auf das Gesamtergebnis der Rechnungen nur einen geringen Einfluß, da die Anzahl der Verzweigungspunkte P_v klein ist gegenüber der Gesamtzahl der Punkte P_j .

Die Koordinate s_k ist im Abschnitt 2a in Stücke der Länge Δ eingeteilt worden und $\Psi_{i,k}(s_k)$ durch eine Funktion $\psi_{i,k,j'}$ ersetzt, welche die Funktionswerte von $\Psi_{i,k}(s_k)$ in der Mitte dieser Teilstücke enthält. Wenn der Punkt $P_{k,j'}$ auf der Koordinate s_k bei $s_{k,j'}$ liegt, so repräsentiert $\psi_{i,k,j'}$ die Funktion $\Psi_{i,k}(s_k)$ im Bereich $s_k = (s_{k,j'} - \Delta/2)$ bis $(s_{k,j'} + \Delta/2)$. Der Funktionswert $\psi_{i,v}$ repräsentiert entsprechend die Funktion $\Psi_{i,a}(s_a)$ im Bereich $s_a = 0$ bis $\Delta/2$, die Funktion $\Psi_{i,b}(s_b)$ im Bereich $s_b = 0$ bis $\Delta/2$ und die Funktion $\Psi_{i,c}(s_c)$ im Bereich $s_c = 0$ bis $\Delta/2$, also für eine Strecke von $\frac{3}{2}\Delta$. Daher muß in (2,6) der Summand $\Delta \psi_{i,j}$ für Verzweigungspunkte durch $\frac{3}{2}\Delta \psi_{i,v}$ ersetzt werden.

Aus gleichem Grunde ist an Verzweigungsstellen in (3,14)

$\psi_{i,j} \chi_j$ durch $\frac{3}{2} \psi_{i,v} \chi_v$, in (3,9) $\left[(2+2\Delta V_j) \mathcal{F}_{i,j} - \mathcal{F}_{i,j+1} - \mathcal{F}_{i,j-1} \right] \mathcal{F}_{i,j}$
 durch $\frac{3}{2} \left[(2+2\Delta V_v) \mathcal{F}_{i,v} - \frac{2}{3} (\mathcal{F}_{i,a,1} + \mathcal{F}_{i,b,1} + \mathcal{F}_{i,c,1}) \right] \mathcal{F}_{i,v}$ und schließlich in
 (3,10) $\left[\frac{1}{\Delta^2} + V_j - W_i \right] \mathcal{F}_{i,j} - \frac{1}{2\Delta^2} (\mathcal{F}_{i,j+1} + \mathcal{F}_{i,j-1})$ durch
 $\frac{3}{2} \left[\left(\frac{1}{\Delta^2} + V_v - W_i \right) \mathcal{F}_{i,v} - \frac{2}{6\Delta^2} (\mathcal{F}_{i,a,1} + \mathcal{F}_{i,b,1} + \mathcal{F}_{i,c,1}) \right]$ zu ersetzen.

Bei der oben gewählten Lage der Punkte P liegt am Ende der Koordinate s_k auch immer ein Punkt $P_{k,e}$, der nur einen Nachbarn $P_{k,e-1}$ mit dem zugehörigen Funktionswert $\psi_{i,k,e-1}$ hat und die Funktion $\psi_{i,k}(s_k)$ nur für eine Strecke von $\frac{1}{2} \Delta$ repräsentiert. Am Punkt $P_{k,e}$ wird $\psi_{i,k}(s_k)$ null; $\psi_{i,k,e}$ ist also null zu setzen. Der Wert $\psi_{i,k,e} = 0$ kann aber sicherlich nicht für den Bereich von $s_k = e$ bis $s_k = e - \frac{1}{2} \Delta$ als repräsentativ für $\psi_{i,k}(s_k)$ angesehen werden. Man kann aber $\psi_{i,k}(s_k)$ zwischen $\psi_{i,k,e}$ und $\psi_{i,k,e-1}$ durch die Gerade durch $\psi_{i,k,e}$ und $\psi_{i,k,e-1}$ approximieren. Dann erhält man als Mittelwert von $\psi_{i,k}(s_k)$ zwischen $s_k = e$ und $s_k = e - \frac{1}{2} \Delta$ $\psi_{i,k,e-1}/4$ und entsprechend ist in (2,6) an Stelle von $\Delta \psi_{i,j}$ für solche Endpunkte $\frac{1}{2} \Delta \left(\frac{\psi_{i,k,e-1}}{4} \right)^2 = \frac{\psi_{i,k,e-1}}{32}$ einzufügen; in (3,14) wird aus $\psi_{i,j} \chi_j$ $\frac{\psi_{i,k,e-1} \chi_{k,e-1}}{32}$.

Für die Bestimmung von $H \psi_{i,j}$ kann die Gleichung (2,5) nicht für diese Endstücke benutzt werden, da zum Funktionswert $\psi_{i,k,e}$ nur der Nachbar $\psi_{i,k,e-1}$ existiert. Für Eigenfunktionen $\psi_{i,k,j'}$ ist $H \psi_{i,k,j'} = E_i \psi_{i,k,j'}$. Mit zunehmender Annäherung der Funktion $\mathcal{F}_{i,k,j'}$ an $\psi_{i,k,j'}$ geht daher $H \mathcal{F}_{i,k,j'}$ gegen $W_i \mathcal{F}_{i,k,j'}$. In der Gleichung (3,9), die in

anderer Schreibweise $W_i = \Delta \sum_k \sum_{j'} \mathcal{P}_{i,k,j'} H \mathcal{P}_{i,k,j'}$ lautet, können die Endstücke der Funktion $\mathcal{P}_{i,k,j'}$ dadurch berücksichtigt werden, daß man $\Delta \mathcal{P}_{i,k,j'}$ für $\mathcal{P}_{i,k,e}$ durch

$$\frac{\Delta}{2} W_i \left(\frac{\mathcal{P}_{i,k,e-1}}{4} \right)^2 = \frac{\Delta}{32} W_i \mathcal{P}_{i,k,e-1}$$

ersetzt. Solange $\mathcal{P}_{i,k,j'}$ noch keine Eigenfunktion zu H ist, wird dabei zwar ein Fehler gemacht, da aber die Anzahl solcher Endstücke klein ist gegenüber der Gesamtzahl der Teilstücke und ferner $\mathcal{P}_{i,k,e-1}$ klein ist gegenüber dem Mittelwert von $\mathcal{P}_{i,k,j'}$, ist der dadurch in W_i auftretende Fehler für das Rechenverfahren zur Bestimmung der Funktionen $\mathcal{P}_{i,k,j'}$ bedeutungslos.

Durch Berücksichtigung der Endstücke ergibt sich an Stelle der Gleichung (3,9)

$$\begin{aligned} W_i &= \left\{ \frac{1}{2\Delta} \sum_k \sum_{j'} \left[(2 + 2\Delta^2 V_{k,j'}) \mathcal{P}_{i,k,j'} - \mathcal{P}_{i,k,j'+1} \mathcal{P}_{i,k,j'-1} \right] \mathcal{P}_{i,k,j'} \right\} + \frac{\Delta}{32} W_i \sum_k \mathcal{P}_{i,k,e-1}^2 \\ &= \frac{\sum_k \sum_{j'} \left[(2 + 2\Delta^2 V_{k,j'}) \mathcal{P}_{i,k,j'} - \mathcal{P}_{i,k,j'+1} \mathcal{P}_{i,k,j'-1} \right] \mathcal{P}_{i,k,j'}}{2\Delta - \frac{\Delta^2}{16} \sum_k \mathcal{P}_{i,k,e-1}^2} \quad (3,17) \end{aligned}$$

($\sum_{j'}$ deutet eine Summe über alle Werte von j' ausschließlich des Wertes $j' = e$ an dem Endpunkt einer Koordinate (s_k) an.) zur Bestimmung des Erwartungswertes der Energie E_i .

Die hier vorgenommene Vereinfachung ist gleichbedeutend damit, daß der Beitrag dieser Endstücke bei der Summe in (3,10) zur Berechnung der Varianz null ist, diese Endstücke können also bei der Berechnung der Varianz nach (3,10) und (3,11) vernachlässigt werden.

e. Nachbehandlung der Funktionen durch Diagonalisierung
der Energiematrix

Nach dem bisher beschriebenen Verfahren erhält man Werte für E_i , die recht gut mit den wahren Eigenwerten der Schrödinger-Gleichung übereinstimmen. Bisweilen, wenn die Eigenwerte dicht beieinander liegen, weichen die errechneten Funktionen stark von den Eigenfunktionen ab. Die errechneten Funktionen stellen Linearkombinationen der Eigenfunktionen dar; da die Eigenwerte der Eigenfunktionen dicht beieinander liegen, erfüllen diese Funktionen die Schrödinger-Gleichung fast so gut wie wahre Eigenfunktionen. Das bisher erläuterte Verfahren ist also zur Trennung dieser Linearkombinationen ungeeignet.

Wahre Eigenfunktionen $\psi_{i,j}$ haben die Eigenschaft, daß die mit ihnen gebildete Matrix H mit den Elementen $H_{ab} = \int \psi_{a,j} H \psi_{b,j}$ identisch mit der Diagonalmatrix E aus den zu $\psi_{i,j}$ gehörigen Eigenwerten E_i ist. Errechnet man eine Matrix H aus den orthonormierten Funktionen $\varphi_{i,j}$, so kann man eine Matrix A nach

$$A^{-1} H A = E \quad (3,18)$$

bestimmen, die die Matrix H in ihre Diagonalform überführt. Diese Matrix A enthält die Koeffizienten, mit denen man durch Linearkombination aus den orthonormierten Funktionen $\varphi_{i,j}$ neue orthonormierte Funktionen $\tilde{\varphi}_{i,j}$ bilden kann, die besser den gesuchten Eigenfunktionen $\psi_{i,j}$ entsprechen, als die Funktionen $\varphi_{i,j}$. Die dabei gleichzeitig errechnete Diagonalmatrix E enthält die zum Funktionssatz $\tilde{\varphi}_{i,j}$ gehörigen verbesserten Erwartungswerte für E_i .

Das hier beschriebene Verfahren hat noch einen weiteren Vorteil: Unterzieht man einen Satz von orthonormierten Funktionen, die noch schlechte Näherungsfunktionen zu den Eigenfunktionen sind, dieser Umformung, so stellt man fest, daß dadurch die zu den niedrigen Eigenwerten gehörigen Funktionen $\varphi_{i,j}$ sehr nahe an die wahren Eigenfunktionen $\psi_{i,j}$ angeglichen werden, während hauptsächlich die zum höchsten Eigenwert gehörige Funktion verschlechtert wird. Für die Erwartungswerte von E_i gilt entsprechendes. Das Verfahren stellt also eine Möglichkeit dar, einen Satz von n guten Näherungsfunktionen und den zugehörigen Eigenwerten dadurch zu bestimmen, daß man zunächst einen Satz von etwa $n+2$ Funktionen berechnet, und diese dann der angegebenen Umformung unterwirft.

4. Aufbau des Rechenprogramms

a. Darstellung der Wellenfunktionen und des Potentials in numerischen Funktionen

Zur Berechnung der eindimensionalen Wellenfunktionen eines Farbstoffes sind alle Atome, über die sich diese Funktionen erstrecken, von 1 bis n zu numerieren. Die Kettenenden (vergleiche Abschnitt 1) erhalten die nächstfolgenden Nummern bis nn . Die m Bindungen und Endstücke, über die sich die Funktionen $\Psi_1(s)$ erstrecken, lassen sich dann durch eine 2-spaltige, m -zeilige Matrix IKO definieren, die in der r -ten Zeile die Nummern der Atome enthält, die diese Bindung r begrenzen. Teilt man nun jede Bindung in 20 Teilstücke in der im Abschnitt 3d beschriebenen Art, so sollen die Funktionswerte $\psi_{i,20q}$ den Werten von $\Psi_1(s)$ an den Atomen q entsprechen, und die dazwischen liegenden Werte mit den Indizes $(20 \cdot r) - 19$ bis $(20 \cdot r) - 1$ die Funktion $\Psi_1(s)$ über den Bindungen r darstellen. Die Funktion $\psi_{i,j}$, die $\Psi_1(s)$ darstellen soll, besteht also aus m Teilstücken, die jeweils $\Psi_1(s)$ an einer Bindung bzw. einem Endstück darstellen und den Werten $\psi_{i,20q}$, die die Funktion an den Atomen q darstellen.

Bei der Rechnung mit den für die Funktionen $\psi_{i,j}$ und $\varphi_{i,j}$ bisher angegebenen Gleichungen werden häufig auch die Funktionswerte an den Nachbarpunkten, bisher als $\psi_{i,j+1}$ und $\psi_{i,j-1}$ bzw. $\varphi_{i,j+1}$ und $\varphi_{i,j-1}$ bezeichnet, benötigt. Für $j = 2$ bis 18, 22 bis 38, 42 bis 58, sind diese Indizes tatsächlich $j+1$ und $j-1$; für $j = 1, 19, 20, 21, 39, 40, 41, 59, 60, \dots$ sind die Indizes jeweils speziell nach der Zuordnung von $\psi_{i,j}$ zu $\Psi_1(s)$ zu bestimmen.

Durch die Matrix IKO, die mit den übrigen Eingabedaten eingegeben wird, erhält der Rechner Angaben darüber, ob am Punkt P_{20q} die Funktion $\psi_{i,j}$ verzweigt ist oder endet. Für die Errechnung von $\psi_{i,j}$ muß aber zusätzlich durch die Eingabedaten die Funktion V_j bestimmt werden. Hierzu sind lediglich die Funktionswerte an den Punkten P_{2j-1} im Abstand 2Δ für $j = 1$ bis $10 \cdot m$ anzugeben, die vom Rechner als V_{2j-1} übernommen werden. V_{2j} wird durch lineare Interpolation der Nachbarwerte gewonnen. An den Kettenenden wird $V_j = 0$ gesetzt.

b. Auffinden der Ausgangsfunktionen

An die Güte der Ausgangsfunktionen $\mathcal{S}_{i,j}$, die der iterativen Verbesserung zur Eigenfunktion von H unterzogen werden sollen, werden keine großen Anforderungen gestellt. Es ist zum Beispiel ausreichend, die Funktion $\mathcal{S}_{1,j} = \text{konst.}$ zu benutzen, die Randbedingungen $\mathcal{S}_{i,e} = 0$ durch Nullsetzen der entsprechenden Werte von $\mathcal{S}_{i,j}$ zu erfüllen und diese Funktion zu normieren. Zur Errechnung von Eigenfunktionen $\mathcal{S}_{i,j}$ mit $i > 1$ müssen solche Ausgangsfunktionen allerdings vor der Normierung noch nach dem im Abschnitt 3c beschriebenen Verfahren orthogonalisiert werden. Solch schlechte Ausgangsfunktionen erfordern aber viele Iterationen, um die gewünschte Ähnlichkeit mit wahren Eigenfunktionen zu erlangen.

Wählt man $\Delta = 1,39 \text{ \AA}$ und läßt man die Funktion $\mathcal{S}_{1,20q}$ nur aus den Funktionswerten von $\mathcal{S}_{1,j}$ an den Atomen bestehen, so kann man in analoger Entwicklung zu (2,5)

$$H \mathcal{S}_{i,20q} = \frac{1}{2\Delta^2} [(2+2\Delta^2 V_{20q}) \mathcal{S}_{i,20q} - \mathcal{S}_{i,20(q+1)} - \mathcal{S}_{i,20(q-1)}] \quad (4,1)$$

schreiben. Ersetzt man hierin V_{20q} durch V_q , dem mittleren Potential in der Umgebung des Atoms q jeweils bis zur Mitte der vom Atom ausgehenden Bindungen gerechnet, so erhält man mit (2,1) n Bestimmungsgleichungen der Form

$$\mathcal{S}_{i,20(q-1)} + [-2\Delta^2 \bar{V}_q - (2-2\Delta^2 W_i)] \mathcal{S}_{i,20q} + \mathcal{S}_{i,20(q+1)} = 0$$

die auf ein Eigenwertproblem mit der Säkulardeterminanten

$$\det(a_{q,q'}) \quad (4,2)$$

führen, mit

$$a_{q,q'} \begin{cases} = -2\Delta^2 \bar{V}_q - (2-2\Delta^2 W) & \text{für } q = q' \\ = 1 & \text{für aneinander gebundene} \\ & \text{Atome } q \text{ und } q' \\ = 0 & \text{für nicht direkt aneinan-} \\ & \text{der gebundene Atome } q \text{ und } q' \end{cases}$$

In dem Rechenprogramm wird das Problem nach dem von S. Falk und P. Langemeier [8] angegebenen Jacobiverfahren gelöst. Diese Modifikation des eigentlichen Jacobiverfahrens zeichnet sich dadurch aus, daß Rundungsfehler im Laufe der Rechnung größtenteils wieder eliminiert werden können. Die als Ergebnis erhaltenen Eigenvektoren stellen direkt die Funktionen $\mathcal{P}_{i,2oq}$ dar, aus denen durch lineare Interpolation die gewünschten Ausgangsfunktionen $\mathcal{P}_{i,j}$ erhalten werden. Diese Ausgangsfunktionen haben den Vorteil, daß sie den Verlauf der wahren Eigenfunktionen schon grob wiedergeben, und daß insbesondere das Verhältnis der Maxima schon richtig ist, so daß im Laufe der Iterationen nicht zum Beispiel die Werte am Anfang der Funktionen auf Kosten der Werte am Ende der Funktionen noch wesentlich wachsen müssen, was für den Grundzustand sehr viele Iterationen erfordert, da nach (3,7) Änderungen an einem Funktionswert sich zunächst nur auf die Nachbarpunkte auswirken.

c. Reihenfolge der Iterationsschritte

In dem Rechenverfahren wird so vorgegangen, daß zunächst eine Ausgangsfunktion $\mathcal{P}_{i,j}$ nach (3,8) der Normierung unterworfen wird. Dann wird nach (3,17) die Ausgangsenergie W_1 bestimmt. Anschließend werden aus den Werten dieser Ausgangsfunktion für alle Punkte P_j die Werte von $\tilde{\mathcal{P}}_{i,j}$ nach (3,7) berechnet. $\tilde{\mathcal{P}}_{i,j}$ ersetzt nun die Ausgangsfunktion $\mathcal{P}_{i,j}$ und nach Normierung wird auch der Wert von W_1 durch einen besseren nach (3,17) neu berechneten Wert ersetzt. Handelt es sich bei $\mathcal{P}_{i,j}$ nicht um eine Ausgangsfunktion zur Errechnung des Grundzustandes, so sollte vor der Normierung von $\mathcal{P}_{i,j}$ noch die Funktion nach (3,14) zu den bisher errechneten Funktionen niedrigerer Eigenwerte orthogonalisiert werden.

Um die Vernachlässigungen in (2,5) möglichst klein zu halten, wäre ein möglichst kleines Δ wünschenswert. Andererseits wird dadurch die Zahl der Punkte P_j sehr groß und nach (3,7) die Änderung der Funktion $\tilde{\mathcal{P}}_{i,j}$ bei einer Iteration sehr klein, da im Nenner von (3,7) $2-2\Delta^2(W_1-V_j)$ steht, so daß die Rechenarbeit mit der Abnahme von Δ sehr stark anwächst.

Ein Ausweg besteht darin, zunächst mit einem möglichst großen Δ zu rechnen, bis E_1 sich nur noch unbedeutend ändert und dann das Δ entsprechend kleiner zu wählen. An Stelle von V_j ist dabei immer $\overline{V_j}$ zu benutzen, das gleich dem Mittelwert von V_j in dem betrachteten Teilstück Δ ist. In dem Rechenprogramm wird zunächst $\Delta = 0,5 \cdot 1,39 \text{ \AA}$ gesetzt und dann schrittweise auf 0,2, 0,1 und $0,05 \cdot 1,39 \text{ \AA}$ gesenkt.

Bei den beiden letzten Verfeinerungen der Rasterbreite Δ hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die zusätzlichen Werte für $\mathcal{P}_{i,j}$ nicht durch eine lineare Interpolation, sondern

mit Hilfe von (3,7) zu bestimmen.

Erhält man im Laufe des Iterationsverfahrens eine Ausgangsfunktion

$$\mathcal{P}_{i,j} = c_i \mathcal{Y}_{i,j} + c_x \chi_j \quad (4,3)$$

wobei $\chi_j = +a$ für gerades j und $-a$ für ungerades j sein soll, so kann diese Funktion $\mathcal{P}_{i,j}$ in dem bisher beschriebenen Verfahren nicht zur Eigenfunktion $\mathcal{Y}_{i,j}$ verbessert werden, da in (3,7) für die Errechnung von $\mathcal{P}_{i,j}$ mit geradem j nur Werte der Funktion $\mathcal{P}_{i,j}$ mit ungeradem j benutzt werden, so daß schließlich

$$\tilde{\mathcal{P}}_{i,j} = c_i \mathcal{Y}_{i,j} - c_x \chi_j \quad (4,4)$$

ist.

Ist das Potential V_j konstant und werden die Funktionen $\mathcal{Y}_{i,j}$ aus n Werten gebildet, so ist χ_j proportional der zum größten Eigenwert E_n gehörigen Eigenfunktion $\mathcal{Y}_{n,j}$. Daher kann auch durch die im Abschnitt 3c beschriebene Orthogonalisierung die hier diskutierte Funktion $\mathcal{P}_{i,j}$ nicht verbessert werden. Da E_n viel größer als E_1 ist, müssen schon kleine Anteile der Funktion χ_j in $\mathcal{P}_{i,j}$ bewirken, daß der Erwartungswert W_1 deutlich von E_1 abweicht.

Eine solche Funktion χ_j wird der Ausgangsfunktion immer dann zugemischt, wenn beim Übergang zu einem feineren Raster die Funktionswerte $\mathcal{P}_{i,j}$ mit geradem j durch lineare Interpolation aus einer Funktion $\mathcal{P}_{i,k}$ mit $k = 2j-1$ errechnet und die Glieder $\mathcal{P}_{i,j}$ mit ungeradem j direkt aus $\mathcal{P}_{i,k}$ übernommen werden. Der gleiche Effekt tritt auf bei Benutzung der

Gleichung (3,7) mit einem Wert für W_i , der noch nicht mit E_i übereinstimmt, an Stelle einer linearen Interpolation. Die Funktion χ_j kann aber aus $\mathcal{P}_{i,j}$ dadurch entfernt werden, daß man nach einer Reihe von Iterationsgängen der oben angegebenen Art für die weiteren Iterationen eine Ausgangsfunktion $\phi_{i,j}$ benutzt, deren Werte für gerades j der zuletzt errechneten und normierten Funktion $\tilde{\mathcal{P}}_{i,j}$ entnommen sind, während die Werte für ungerades j aus der zur Errechnung von $\tilde{\mathcal{P}}_{i,j}$ benutzten normierten Ausgangsfunktion entnommen sind. In dem oben geschilderten Fall, in dem für $\tilde{\mathcal{P}}_{i,j}$ (4,4) gilt, ist dann

$$\begin{aligned}\phi_{i,j} &= c_i y_{i,j} - c_x \chi_j \\ &= c_i y_{i,j} - a \quad \text{für gerades } j\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}\phi_{i,j} &= c_i y_{i,j} + c_x \chi_j \\ &= c_i y_{i,j} - a \quad \text{für ungerades } j\end{aligned}$$

wie sich aus der Definition von χ_j ergibt. Man erhält so eine Funktion $\phi_{i,j} = c_i y_{i,j} - a$, die in dem normalen Iterationsverfahren weiter verbessert werden kann.

d. Ausgabe der Rechenergebnisse

Das von der Maschine während der Rechnung geschriebene Protokoll enthält zunächst die Eingabedaten und eine Reihe von Zwischenwerten, mit denen der ordnungsgemäße Ablauf der Rechnungen überwacht werden kann. Als eigentliches Rechenergebnis werden die errechneten Eigenwerte, sowie die zugehörigen Eigenfunktionen (letztere als numerische Funktionen mit 10 Werten pro Bindung, die jeweils einem $\psi_{i,2j-1}$ nach der in 4a angegebenen Einteilung entsprechen), die normierten Quadrate der Eigenfunktionen und die Gesamt- π -Elektronendichte im Rahmen des eindimensionalen Elektronengasmodells für eine in den Eingabedaten spezifizierte Elektronenverteilung ausgedruckt.

Ferner werden, sofern bei den Eingabedaten die Koordinaten der in der Rechnung zu berücksichtigenden Atome vorhanden waren, für alle möglicherweise im sichtbaren Spektralbereich oder im nahen UV bemerkbaren Elektronenübergänge die entsprechenden Energiedifferenzen und das zugehörige Übergangsmoment berechnet.

Der Kopplungseffekt des Elektrons, das bei der Lichtabsorption vom Quantenzustand a in den Zustand b übergeht, mit dem im Zustand a zurückbleibenden Elektron wird ebenfalls berücksichtigt. Am Schluß des Protokolls sind die entsprechend korrigierten Übergangsenergien sowie die daraus errechneten Wellenlängen der Absorptionsmaxima angegeben.

e. Grenzen und spezielle Steuerungen des Rechenprogramms

Das bisher erläuterte Rechenprogramm wurde in Fortran II für die Rechenmaschine IBM 7090 im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt geschrieben. Es benötigt für das aus dem Fortran-programm erzeugte Maschinenprogramm etwa 15 000 Speicherplätze, 3 300 Speicherplätze für die vom System zur Verfügung gestellten Bibliotheksprogramme und 13 600 Speicherplätze für die im Laufe der Rechnung benutzten Matrizen und Funktionen. Ferner wird neben der Ein- und Ausgabe, die bei der benutzten Anlage über Bandeinheiten erfolgt, für große Moleküle während der Rechnung eine freie Bandeinheit zur Zwischenspeicherung von Daten benötigt.

Das Programm ist zur Berechnung der Lage und Intensität der π - π^* -Absorptionsbanden von beliebig verzweigten Molekülen aus Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen geeignet; die maximale in der Rechnung erfaßbare Anzahl der Bindungen und Endstücke beträgt 30. Der Zeitbedarf liegt zwischen 0,2 Minuten bei kleineren Molekülen, zum Beispiel dem kürzesten Cyanin und 6 Minuten für große Moleküle, zum Beispiel dem Acridinorange.

Durch entsprechende Steuerungen mit Hilfe der Eingabedaten kann der Programmablauf weiter modifiziert werden. So kann der Digitalrechner mit zusätzlichen Angaben von n Kennzahlen, die erläutern, ob es sich bei den n Atomen jeweils um ein Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Sauerstoffatom handelt und in welchem Ladungszustand sich dieses befindet, die Funktion V_j nach den im Abschnitt 6a erläuterten einfachen

Modellannahmen, selbst errechnen. Es ist auch möglich, die errechneten Wellenfunktionen zu benutzen, um das Potential V_j danach neu festzulegen, und anschließend die Rechnung erneut zu beginnen. Ferner kann man durch zusätzliche Angabe einer Feldstärke zwischen 10^5 und 10^9 V/cm die Wellenfunktionen und Energiewerte der π -Elektronenzustände eines Moleküls in einem derartigen äußeren elektrischen Feld untersuchen.

5. Testbeispiele

In einigen Fällen, bei denen $V(s)$ einen geeigneten Verlauf hat, kann man die zugehörige Differentialgleichung exakt lösen und die so erhaltenen exakten Eigenwerte und Eigenfunktionen mit den Ergebnissen des Rechenprogramms vergleichen.

a. Konstantes Potential

Im Falle $V(s) = 0$ im Definitionsbereich von $s = 0$ bis L ergeben sich die Eigenwerte aus

$$\xi_i = \frac{h^2 i^2}{8 m L^2}$$

(Masse des Elektrons $m = 9,1085 \cdot 10^{-28} \text{ g}$, Plancksches Wirkungsquantum $h = 6,6251 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$)

Die Eigenfunktionen $\Psi_i(s)$ sind durch

$$\Psi_i(s) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi i}{L} s$$

festgelegt. Beim Vergleich der wahren Eigenwerte ξ_i mit den errechneten Werten E_i in 10^{-12} erg ergibt sich folgende Tabelle:

$\frac{L}{\text{in } \text{\AA}}$	i	ξ_i	E_i	Abweichung in %	$\Delta \xi_i$ 10^{-12} erg	ΔE_i	Abweichung in %
4 · 1,39	1	1,948	1,948	0			
	2	7,794	7,790	0,06	5,846	5,842	0,08
	3	17,536	17,516	0,11	9,742	9,726	0,16
7 · 1,39	1	0,636	0,636	0			
	2	2,545	2,545	0	1,909	1,909	0
	3	5,726	5,724	0,04	3,181	3,179	0,06
	4	10,180	10,173	0,07	4,454	4,449	0,13
	5	15,906	15,889	0,11	5,726	5,716	0,18
	6	22,905	22,870	0,16	6,999	6,981	0,26

Für die Berechnung der Lage der Absorptionsmaxima von Farbstoffen werden Energiedifferenzen zwischen Eigenwerten zu solchen Eigenfunktionen benötigt, bei denen der Abstand der Knotenlinien etwa $\frac{\lambda}{2} = 2 \cdot 1,39 \text{ \AA}$ beträgt. Diese Eigenwerte liegen bei konstantem Potential $V(s)$ bei $\frac{h^2}{2m\lambda^2} = 7,794 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$, und somit sind die Ergebnisse des Rechenprogramms für die interessierenden Eigenwerte um etwa 0,06 % zu klein. Die zu bestimmende Energiedifferenz, die zwischen 2 und $10 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$ liegt, wird dadurch mit einem Fehler von etwa 0,1 bis 0,2 % behaftet sein.

Ein Maß für die Güte der Wellenfunktionen ist die maximale Abweichung der Funktionswerte gegenüber dem maximalen Funktionswert. Für $L = 4 \cdot 1,39 \text{ \AA}$ beträgt der größte Funktionswert 0,5993 ($10^{-0,5}$). Die mit dem Programm errechneten Funktionswerte, die vierstellig in ($10^{-0,5}$) ausgedruckt werden, weichen nicht erkennbar von den wahren Eigenfunktionen ab; der Fehler dieser Funktionen ist somit kleiner als 0,02 %. Auch bei den ersten vier Funktionen für $L = 7 \cdot 1,39 \text{ \AA}$ sind keine Abweichungen gegenüber den theoretischen Funktionen erkennbar, sodaß hier der Fehler kleiner als 0,03 % sein muß (Maximalwert 0,4534 ($10^{-0,5}$)). Bei den Wellenfunktionen zu den Eigenwerten E_5 und E_6 werden in diesem Beispiel Unterschiede gegenüber den theoretischen Funktionen sichtbar. Für die fünfte Wellenfunktion bleibt der Fehler unter 0,06 %, bei der sechsten Wellenfunktion unter 0,3 %.

b. Stufenpotential

In diesem Testbeispiel ist das Potential $V(s)$ für $s = 0$ bis $L/2$ gleich V_a und im Bereich $s = L/2$ bis L gleich V_b , $V(s)$ besteht also aus zwei Teilstücken konstanten Potentials, die an der Stelle $s_s = L/2$ aneinanderstoßen. An dieser Stelle tritt ein Potentialsprung von $V_a - V_b$ ein (Abb. 3).

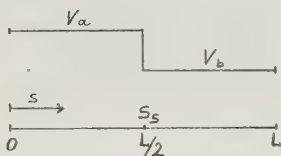


Abb. 3

Die Koordinate s_a soll im Bereich von $s = 0$ bis s_s durch $s_a = s$ definiert sein, die Koordinate s_b im Bereich $s = s_s$ bis L durch $s_b = L - s$. Die Randbedingungen

für s gleich 0 und L lauten $\Psi_i(s) = 0$ und für $s = s_s$ soll

$$\Psi_i(s_a) = \Psi_i(s_b) \text{ und } \frac{d\Psi_i(s_a)}{ds_a} = - \frac{d\Psi_i(s_b)}{ds_b}$$

sein. Bekanntlich gilt dann für eine Eigenfunktion der hier untersuchten Differentialgleichung im Bereich der Koordinate s_a

$$\Psi_i(s_a) = a \sin \sqrt{2(\varepsilon_i - V_a)} s_a$$

oder wenn $\varepsilon_i - V_a$ negativ ist,

$$\Psi_i(s_a) = a \sinh \sqrt{2(V_a - \varepsilon_i)} s_a$$

Für $\Psi_i(s_b)$ im Bereich der Koordinate s_b gilt analoges, und aus den Randbedingungen, die bei s_s gelten, erhält man die Werte von ε_i aus

$$\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_i - V_a}} \operatorname{tg} \sqrt{2(\varepsilon_i - V_a)} s_s = - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_i - V_b}} \operatorname{tg} \sqrt{2(\varepsilon_i - V_b)} s_s$$

wenn $\varepsilon_i - V_a$ und $\varepsilon_i - V_b$ positiv und aus

$$-\frac{1}{\sqrt{V_a - \varepsilon_i}} \operatorname{tg} h \sqrt{2(V_a - \varepsilon_i)} s_s = - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_i - V_b}} \operatorname{tg} \sqrt{2(\varepsilon_i - V_b)} s_s$$

wenn $\xi_i - v_a$ negativ und $\xi_i - v_b$ positiv sind. Da v_a immer größer als v_b sein soll, kann $\xi_i - v_b$ nicht negativ werden.

Wählt man $v_a = 30 \cdot 10^{-12}$ erg, $v_b = 0$ erg und $L = 4 \cdot 1,39 \text{ \AA}$, so erhält man folgende Werte: (Energien in 10^{-12} erg)

i	ξ_i	E_i	Abweichung in %	$\Delta \xi_i$	ΔE_i	Abweichung in %
1	5,714	5,717	0,05			
2	21,863	21,847	0,08	16,149	16,130	0,12
3	36,634	36,615	0,05	14,771	14,768	0,02

Die Abweichungen der mit dem Rechenprogramm bestimmten Funktionswerte gegenüber den theoretisch zu erwartenden Funktionswerten sind für $i = 1$ kleiner als 0,2 %, für $i = 2$ kleiner als 0,6 % und für $i = 3$ kleiner als 2 % des jeweiligen maximalen Funktionswertes.

c. Mathiesche Funktionen

Ist $V(s) = a \cos \frac{\pi}{L} s$, so sind die Eigenfunktionen der Differentialgleichung (1,1) Mathiesche Funktionen. Die exakten Eigenwerte $\mathcal{E}_1$ und die Koeffizienten D_k zur Bestimmung der Eigenfunktionen $\Psi_1(s)$ aus

$$\Psi_1(s) = \sum_{k=1}^{\infty} D_k \sin \frac{k \cdot \pi}{L} s$$

wurden für $a = 4,8109 \cdot 10^{-12}$ erg und $K = 1$ bis 13 einem Tabellenbuch [9] entnommen; Koeffizienten D_k für $k > 13$ können in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden. Beim Vergleich der Energiewerte $\mathcal{E}_1$, der mit dem Programm errechneten Werte E_1 (bei $L = 9 \cdot 1,39 \text{ \AA}$) und den zugehörigen Energiedifferenzen jeweils in 10^{-12} erg erhält man folgende Zusammenstellung:

1	$\mathcal{E}_1$	E_1	Abweichung in %	$\Delta \mathcal{E}_1$	ΔE_1	Abweichung in %
1	-2,0509	-2,048	0,2			
2	+1,2495	+1,252	0,2	3,3004	3,300	0
3	+4,0220	+4,024	0,1	2,7725	2,772	0
4	+6,6446	+6,645	0	2,6226	2,621	0
5	+9,9322	+9,929	0,03	3,2876	3,284	0,1

Die Fehler in den Funktionen $\Psi_{1,j}$ bis $\Psi_{5,j}$ betragen 0,1, 0,1, 1,3, 1,9 und 2,6 %. Durch kleine Veränderungen im Rechenprogramm können bei etwas längerer Rechenzeit diese Fehler auf 0,04, 0,1, 0,3, 0,5 und 0,6 % herabgesetzt werden. Die Werte für die Energien werden dabei nicht merklich verändert.

Bei den im nächsten Abschnitt behandelten Farbstoffen ist $V(s)$ größtenteils null und weicht nur für kurze Strecken von diesem Wert um maximal $18 \cdot 10^{-12}$ erg ab. Die letzten zwei Testbeispiele geben somit eine obere Grenze für den Fehler bei Anwendung des Rechenprogramms auf die Farbstoffe an. Es kann daher erwartet werden, daß der Fehler in den errechneten Energiedifferenzen, die zwischen 2 und $10 \cdot 10^{-12}$ erg liegen, kleiner als 0,2 % ist und daß die errechneten Wellenfunktionen sich um weniger als 3 % von den Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung unterscheiden.

6. Berechnung der Wellenlänge des Hauptabsorptionsmaximums von Farbstoffen.

a. Modellannahmen zum Potential

Das vorliegende Rechenprogramm soll dazu dienen, aus der Strukturformel von Farbstoffen die Wellenlänge des Hauptabsorptionsmaximums vorhersagen zu können. Für diesen Zweck hat es sich als hinreichend erwiesen [2], das Potential $V(s)$ durch folgende Regeln festzulegen:

Das Potential ist zunächst im gesamten Existenzbereich der Koordinate s gleich null.

An den Verzweigungsstellen wird eine Potentialsenke angebracht, die $4,5 \cdot 10^{-12}$ erg tief ist und sich in allen drei Ästen vom Verzweigungspunkt P_v aus über einen Abstand von $0,5 \cdot 1,39 \text{ \AA}$ erstreckt.

An Heteroatomen wird eine Potentialsenke angebracht, die sich in beiden Richtungen von dem Punkt P_H aus, an dem das Heteroatom zu denken ist, über einen Abstand von $0,2 \cdot 1,39 \text{ \AA}$ erstreckt und die Tiefe V_H hat.

V_H erhält man aus

$$V_H = (Z_H - 3,25) \cdot 10,8 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (6,1)$$

worin Z_H die effektive Slatersche Ladungszahl des Heteroatoms und 3,25 die eines Kohlenstoffatoms darstellen. Die so erhaltenen Werte für V_H sind:

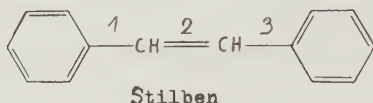
Heteroatom	Z_H	V_H in 10^{-12} erg
N^+	3,9	7,02
N^{2+}	4,25	10,8
O^+	4,55	14,0
O^{2+}	4,9	17,8

Für dieses Potential $V(s)$ bzw. V_j sind mit Hilfe des Rechenprogramms $(n/2)+1$ Eigenwerte und Eigenfunktionen zu bestimmen, wenn n die Anzahl der im untersuchten Farbstoff vorhandenen π -Elektronen ist. Die gesuchte Anregungsenergie ΔE ist normalerweise die Differenz zwischen $E_{\frac{n}{2}}$ und $E_{\frac{n}{2}+1}$.

b. Berücksichtigung unterschiedlicher Bindungslängen
und der π -Elektronenkopplung

Für Farbstoffe mit lokalisierten Doppel- und Einfachbindungen, zum Beispiel für ein Polyen, wird das bisher beschriebene Modell in der Regel keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern. Der durch solche lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen hervorgerufene Effekt läßt sich durch eine nachträgliche Korrektur ΔB berücksichtigen, die zur Anregungsenergie ΔE aus dem bisher betrachteten Modell hinzugerechnet werden muß.

Das Verfahren soll am Beispiel des Stilbens erläutert werden.



Die Bindungen 1 und 3 werden als Einfachbindungen und die Bindung 2 als Doppelbindung betrachtet. Befindet sich ein Elektron im Zustand i , so ist $\gamma_{1,j}^2 \cdot \Delta$ der Anteil der Ladung dieses Elektrons, der auf einen Bereich Δ um den Punkt P_j entfällt. Die langwellige Absorptionsbande wird beim Stilben durch den Übergang eines Elektrons aus dem Zustand $i = n/2$ in den Zustand $i+1 = \frac{n}{2} + 1$ verursacht. Die Wellenfunktion $\gamma_{\frac{n}{2},j}$ hat in der Mitte der Bindung 2 ein Maximum und in den Bindungen 1 und 3 Knotenstellen; die Wellenfunktion $\gamma_{\frac{n}{2}+1,j}$ dagegen hat an den Bindungen 1 und 3 Maxima und in der Mitte der Bindung 2 eine Knotenstelle. Bei der Lichtabsorption wird also negative Ladung aus der Doppelbindung 2 an die Einfachbindungen 1 und 3 gebracht, und zwar ergibt sich aus den errechneten Wellenfunktionen, daß aus der Doppelbindung die

Ladung von 0,16 Elektronen an die Einfachbindungen und die Ladung von 0,10 Elektronen in die Benzolringe fließt. Zur Überführung der Ladung eines Elektrons aus einer Doppelbindung an eine Einfachbindung sind $6,1 \cdot 10^{-12}$ erg erforderlich. Dieser Wert ergibt sich aus der Tatsache, daß im Fall eines cyclischen Polyens (des Cyclotetracosadodecaens) eine Absorptionsbande bei 520 mμ (Anregungsenergie 2,4 eV) gefunden wird, die dem Sprung eines Elektrons aus dem Zustand entspricht, bei dem an jeder Doppelbindung ein Bauch und an jeder Einfachbindung ein Knoten der Elektronenwelle sitzt, in einen Zustand, in dem die Bäuche an den Einfachbindungen und die Knoten an den Doppelbindungen sind [14]. Diese Zustände sind bei Vernachlässigung der Bindungslängenunterschiede entartet, ΔE ist also null. Unter Zugrundelegung der hier betrachteten Näherung findet man, daß die Ladung von $\frac{2}{\pi} = 0,636$ Elektronen bei der Lichtabsorption von einer Doppelbindung an eine Einfachbindung wandert. Um die Ladung eines ganzen Elektrons von einer Doppelbindung an eine Einfachbindung zu bringen, sind also $2,4 \text{ eV} / 0,636 = 6,1 \cdot 10^{-12}$ erg aufzuwenden.

Es ist anzunehmen, daß für den Übergang eines Elektrons aus einer Doppelbindung in eine Benzolbindung die Hälfte dieses Betrages aufzuwenden ist. Damit wird ΔB im betrachteten Beispiel des Stilbens $(0,16 + 0,10 \cdot 0,5) \cdot 6,1 \cdot 10^{-12}$ erg = $1,4 \cdot 10^{-12}$ erg sein.

Im allgemeinen Fall ist die Korrektur für die Bindungslängenunterschiede im Ausdruck für die Energie eines Elektronenzustandes

$$\Delta B = - \sum_r (\delta_r - 0,5) B_r \cdot 6,1 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (6,2)$$

Darin sind δ_r der Doppelbindungsgrad und B_r die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in der Bindung r anzutreffen; die Summe schließt alle Bindungen ein, über die sich die Wellenfunktionen erstrecken. Der Doppelbindungsgrad wird im Anschluß an Pauling [10] durch Untersuchung der energieärmsten Grenzstrukturen ermittelt. Es werden alle Grenzstrukturen betrachtet, die man unter Beachtung folgender Regeln erhält:

Jede Grenzstruktur soll dieselbe Anzahl Doppelbindungen haben. Es sind alle Grenzstrukturen ausgeschlossen, die entweder durch Ladungstrennung aus der Referenzstruktur hervorgehen, an direkt benachbarten Atomen Ladungen tragen, an einem Atom mehr als eine formale Ladung haben oder Kumulencharakter besitzen. Weiter werden nur solche Grenzstrukturen berücksichtigt, bei denen die formale Ladung an einem Atom derselben Elektronegativität sitzt, wie bei der Referenzstruktur.

Aus dem Verhältnis der Zahl der Grenzstrukturen Z_{Dr} , die an der Bindung r eine Doppelbindung aufweisen und der Gesamtzahl der zu diesem Farbstoff erhaltenen Grenzstrukturen Z ergibt sich der Doppelbindungsgrad $\delta_r = \frac{Z_{Dr}}{Z}$, der für Einfachbindungen 0 und für Doppelbindungen 1 wird. Auf diesem Wege sind auch alle Übergänge zwischen Einfach- und Doppelbindungen erfaßbar.

Bei nichtradikalischen Farbstoffen ist im allgemeinen neben der Hauptbande keine weitere in derselben Richtung polarisierte starke Bande im Sichtbaren oder im nahen UV vorhanden. Daher ist allein der Kopplungseffekt der beiden Elektronen 1 und 2 zu beachten, die sich im obersten besetzten Zustand

$\Psi_a(s)$ befinden und unter Lichtabsorption in den Zustand $\Psi_b(s)$ übergehen können. Dieser Effekt bewirkt eine Vergrößerung der Anregungsenergie vom Wert ΔE um

$$\Delta K = \Delta E - \Delta E_k \quad (6,3)$$

wobei nach [11]

$$E_k = \sqrt{(\Delta E)^2 + 2 \Delta E J_{ab}} \quad (6,4)$$

ist und nach [12] und [11]

$$J_{ab} = \frac{e^2}{2,5} \int [\Psi_a(s_1) \Psi_b(s_1) \int \frac{1}{r(s_1, s_2)} \Psi_a(s_2) \Psi_b(s_2) ds_2] ds_1 \quad (6,5)$$

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die Elektronen 1 und 2, die Integrationen sind über den ganzen Definitionsbereich der Koordinate s zu erstrecken. Um $r(s_1, s_2)$ anzugeben, wird angenommen, daß sich das Elektron 1 an der Stelle s_1 im Abstand von $0,75 \text{ \AA}$ oberhalb der Molekülebene befinde und das Elektron 2 an der Stelle s_2 im Abstand von $0,75 \text{ \AA}$ unterhalb der Molekülebene; $r(s_1, s_2)$ ist dann der Abstand dieser Elektronen und $e^2/(2,5 \cdot r(s_1, s_2))$ ihre elektrostatische Wechselwirkung in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten 2,5. (Medium der σ -Elektronen)

Beim Übergang zu numerischen Funktionen erhält man an Stelle von (6,5)

$$J_{ab} = \frac{e^2 \Delta^2}{2,5} \sum_{j_1} [\psi_{a,j_1} \psi_{b,j_1} \sum_{j_2} \frac{1}{r_{j_1,j_2}} \psi_{a,j_2} \psi_{b,j_2}] \quad (6,6)$$

Die Werte für ΔK liegen für Farbstoffe um $0,5 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$.

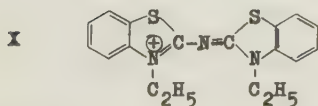
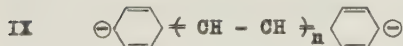
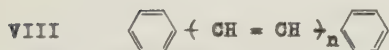
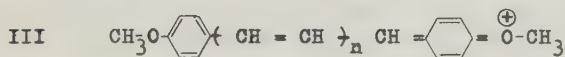
c. Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen

Die mit dem Rechenprogramm erhaltenen Werte für die Anregungsenergie ΔE im Einelektronenschema sowie die Korrekturen ΔB durch die Berücksichtigung unterschiedlicher Bindungslängen und ΔK durch die Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung sind in 10^{-12} erg in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Tabelle enthält ferner die mit diesen Korrekturen berechneten Wellenlängen λ_{th} für das langwelligste Absorptionsmaximum, die entsprechenden experimentellen Werte λ_{exp} jeweils in $m\mu$ und die Abweichung des Wertes für λ_{th} von dem für λ_{exp} in %. Die mit den gleichen Modellannahmen mit dem Analogrechner bestimmten Werte für λ_{th} sind zum Vergleich in der letzten Spalte der Tabelle unter λ_{th}^* angegeben. Die Strukturformeln der untersuchten Farbstoffe finden sich auf der folgenden Seite.

Farbstoff	n	ΔE	ΔB	ΔK	λ_{th}	λ_{exp}	Abweichung	λ_{th}^*
		in 10^{-12} erg				in $m\mu$	%	in $m\mu$
I	0	12,14	0	0,4	160	224	-29	160
I	6	2,15	0	0,5	740	848	-13	740
II	1	4,51	0,1	0,3	410	382	+7	410
II	4	2,48	0,1	0,4	660	690	-5	640
III	0	3,92	-0,4	0,2	540	512	+5	510
III	4	2,15	-0,2	0,5	790	792	0	790
IV	0	4,77	0	0,3	390	441	-12	390
IV	4	2,23	0,5	0,5	620	688	-10	620
V	0	4,41	-0,3	0,4	440	501	-12	440
V	4	2,30	0,3	0,4	660	635	+4	640
VI	14	1,07	2,5	0,4	500	500	0	480
VII	1	2,79	0,2	0,4	580	-	-	580
VII	6	1,73	0,2	0,5	830	678	+22	830

Farbstoff	n	ΔE in 10^{-12}	ΔB erg	ΔK erg	λ_{th} in $m\mu$	$\lambda_{exp}^{[1]}$ in $m\mu$	Abweichung %	λ_{th}^* in $m\mu$
VIII	1	4,77	1,4	0,4	300	306	-2	310
VIII	6	1,89	2,3	0,5	420	420	0	420
IX	1	3,08	0	0,6	540	508	+6	540
IX	6	1,86	0,1	0,4	830	746	+11	860

Referenzstrukturen der untersuchten Farbstoffe



Die Unterschiede in den Bindungslängen können auch direkt im Potential $V(s)$ berücksichtigt werden. Ändert man das bisher benutzte Potential derart, daß man für einen Bereich von $0,3 \cdot 1,39 \text{ \AA}$ von der Mitte der Bindung r aus in beide Richtungen das Potential um den Betrag

$$V_B = (0,5 - \delta_r) \cdot 4,15 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

verschiebt, wobei δ_r der Bindungsgrad der Bindung r ist, so erhält man die folgenden Werte von ΔE_B für die Anregungsenergie in dem so verbesserten Modell. Zu dieser Energie ist noch ΔK zur Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung hinzuzurechnen um λ_{th} zu bestimmen. Zum Vergleich mit dem vorher benutzten Modell ist in der folgenden Tabelle die Spalte $\Delta E + \Delta B$ eingefügt, die die Ergebnisse aus der vorhergehenden Tabelle wiederholt.

Farbstoff	n	ΔE_B in 10^{-12}	$\Delta E + \Delta B$ in 10^{-12}	ΔK erg	λ_{th} in $m\mu$	$\lambda_{exp}^{[13]}$ in $m\mu$	Abweichung %
II	1	4,72	4,6	0,3	400	382	+5
III	0	3,58	3,5	0,3	510	512	0
VI	14	4,64	3,6	0,1	420	500	-16
X	-	5,45	5,3	0,2	350	375	-7

7. Zusammenfassung

Im eindimensionalen Elektronengasmodell werden die Zustände von π -Elektronen durch Wellenfunktionen $\Psi_{i,k}(s_k)$ entlang der verzweigten Koordinate s_k beschrieben, welche durch die eindimensionale Differentialgleichung

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 \Psi_{i,k}(s_k)}{(ds_k)^2} + (\xi_i - V(s_k)) \Psi_{i,k}(s_k) = 0$$

und durch Randbedingungen an den End- und Verzweigungsstellen der Koordinate s_k festgelegt sind. $\Psi_{i,k}(s_k)$ ist dabei die Funktion des i -ten Quantenzustandes im k -ten Zweig. Die vorliegende Arbeit beschreibt ein Rechenverfahren und ein Programm für einen Digitalrechner, das die gesuchten Eigenfunktionen $\Psi_{i,k}(s_k)$ und Eigenwerte ξ_i bestimmt. Dabei wird die Funktion $\Psi_{i,k}(s_k)$ durch eine numerische Funktion ersetzt.

Die errechneten Eigenwerte und Eigenfunktionen werden in einigen Testbeispielen mit den exakten Lösungen der Differentialgleichung verglichen. Dabei zeigt sich, daß der Fehler bei den in diesem Zusammenhang interessierenden Energiedifferenzen kleiner als 0,2 % ist; bei den Eigenfunktionen sind die Abweichungen kleiner als 3 % bezogen auf den maximalen Funktionswert.

Mit Hilfe des Rechenverfahrens wird die Wellenlänge des Hauptabsorptionsmaximums einer Reihe von Farbstoffen bestimmt, wobei das eindimensionale Elektronengasmodell in der verfeinerten Form angewandt wird, die Korrekturen für Heteroatome, Bindungslängenunterschiede und den π -Elektronenkopplungseffekt enthält. Die Abweichungen gegenüber den experimentellen Werten liegen bei etwa 10 %.

Literaturverzeichnis

- 1 H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* 31, 91 (1948)
- 2 H. Kuhn et al., *Farbensymposion 1964*, Verlag Chemie
- 3 G. Krohn, *Phys. Rev.* 67, 39 (1945)
- 4 H. Kuhn, *Experientia* 9, 41 (1953)
H. Kuhn, *Z. Elektrochem.* 55, 220 (1951)
- 5 H. Labhart, *Helv. Chim. Acta* 36, 1689 (1953)
- 6 H. Kuhn, *Chimia* 9, 237 (1955)
F. Bär, *Dissertation Marburg* 1958
F.P. Schäfer, *Dissertation Marburg* 1960
- 7 F.F. Seelig, *Z. Naturforsch.* 20a, 416 (1965)
21a (im Druck)
- 8 S. Falk, P. Langemeier, *Elektron. Datenverarbeitung*
7, 30, 1960 und 8, 35, 1960
- 9 National Bureau of Standards, *Tables relating to*
Mathieu-Funktionen, New York 1951
- 10 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, New York 1960
- 11 W. Huber, G. Simon, H. Kuhn, *Z. Naturforsch.* 17a, 99 (1962)
- 12 H. Kuhn, W. Huber, *Helv. Chim. Acta* 42, 363, (1959)
- 13 Die Werte für $\exp$ wurden folgenden Arbeiten entnommen:
I S.S. Malhortra, M.C. Whiting, *J. chem. Soc. (London)*
1960, 3812
II A. van Dormael, *Chimia* 15, 67 (1961)
J. Kern, *Dissertation TH München* findet für $n=1$ 410 μ
III u. IV J. Sonderrmann, H. Kuhn, *Chem. Ber.* (im Druck)
V K. Hafner, K. Goliasch, *Angew. Chem.* 74, 118 (1962)
VI P. Karrer, E. Leumann, *Helv. Chim. Acta* 34, 445 (1951)
für *Anhydro-eschscholtzanthin*
VII u. IX P.H. van der Meij, *Acad. Proefschrift, Vrije*
Universiteit Amsterdam 1958

VIII K.W. Hauser, R. Kuhn, A. Smakula, Z. phys. Chem. B 26, 384 (1935) die Bande zeigt Schwingungsstruktur, es wurde die Wellenlänge der zweiten Schwingungsbande, die gleichzeitig auch die stärkste Bande ist, angegeben

X H. Quast, Dissertation Marburg 1963

14 A. Saupe, Z. Naturforsch. 18a, 336 (1963)

H. Kuhn, Chimia 15, 53 (1961)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Hans Kuhn
danke ich herzlich für die freundliche Unterstützung
bei der Durchführung dieser Arbeit.

Den Herren Dr. F. Bär und Dr. F. F. Seelig, die
zeitweise ähnliche Probleme bearbeiteten, danke
ich für wertvolle Diskussionen.

Lebenslauf

Am 22. III. 1937 wurde ich als Sohn des Rektors Erich Stratmann und seiner Ehefrau Dora, geb. Feldmeyer, in Recklinghausen geboren.

Im Herbst 1943 wurde ich eingeschult. Ostern 1957 bestand ich als Schüler des mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweiges des Hittorfgyrnasiums zu Recklinghausen die Reifeprüfung. Im Sommersemester 1957 begann ich mein Studium an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn, und legte dort am 22. 5. 1962 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Die Diplomarbeit und die vorliegende Arbeit fertigte ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität an. Dort bin ich seit dem 1. XI. 1963 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Asinger, Claussen, Dimroth, Düker, Hafner, Herbertz, Hünig, Kamke, Kautsky, Kirsch, Kiesskalt, Kuhn, Kræehe, Mahr, Musso, Pfeil, Schmid, Schieferdecker, Schultheis, Starke, Stetter, Walcher, Witt, Wilke

